

T Hydrogenation process and catalysts for the conversion of substituted 1-indanones into substituted 1-indanols

IN Truebenbach, Peter; Hesse, Michael; Troll, Carsten; Rieger, Bernhard

PA Basf A.-G., Germany

SO Ger. Offen., 8 pp.

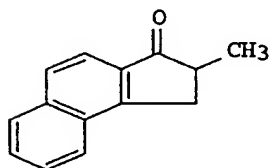
CODEN: GWXXBX

DT Patent

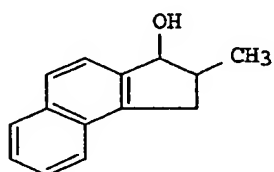
LA German

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 10004654	A1	20010809	DE 2000-10004654	20000203
PRAI	DE 2000-10004654		20000203		
OS	CASREACT 135:137311				
GI					



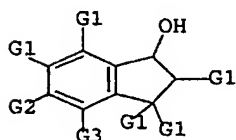
I



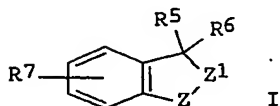
II

AB In the title process, substituted 1-indanones (I; e.g., 2-methylbenz-1-indanone) are hydrogenated into substituted 1-indanols (II; e.g., 2-methylbenz-1-indanol) in the presence of supported Group VIII metal (e.g., 5% Pt/C) or oxides at 30-200°/10-100 bars in the presence of 0.1-1.3 mol of base (e.g., potassium hydroxide) per mol of indanone and a solvent (e.g., ethanol) which contains ≤50% water.

MSTR 1



JP 2001523709 T2 20011127 JP 2000-521813 19981120
 US 2002198188 A1 20021226 US 2002-43640 20020110
 PRAI US 1997-975391 A1 19971120
 WO 1998-US24819 W 19981120
 US 2000-554849 B1 20000922
 OS MARPAT 131:18843
 GI



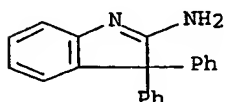
AB Title compds. [I; Z = CR1R2 or NR1; Z1 = CR3YR4; R1 = OR, SR, O2CR, etc.; R = H, alkyl, aryl, etc.; R1,R3 = H; R1R2 = O, S, NOR, atoms to complete a heterocyclic ring; R1R3,R2R3 = bond; R4 = H, OH, alkoxy, cyano, (di)(alkyl)amino, etc.; R5,R6 = (un)substituted Ph; R7 = H or 1-4 of halo, alkyl, alkoxy, etc.; Y = bond, alk(en)ylene, alkynylene] were prepared Thus, Ph3CCH2CO2H was cyclized and the product oximated to give I [R5 = R6 = Ph, R7 = H, Z = C(:NOH), Z1 = CH2]. Data for biol. activity of I were given.

IT 61352-09-8

(preparation of 3,3-diphenylindanes and analogs as Ca2+-activated K+ channel inhibitors)

RN 61352-09-8 ZCAPLUS

CN 3H-Indol-2-amine, 3,3-diphenyl- (9CI) (CA INDEX NAME)



L13 ANSWER 4 OF 9 MARPAT COPYRIGHT 2003 ACS

AN 119:252314 MARPAT

TI Thermal transfer recording medium and receptors and process

IN Tanaka, Tatsuo; Nakayama, Noritaka; Komamura, Tawara

PA Konishiroku Photo Ind, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 23 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05050771	A2	19930302	JP 1991-208205	19910820
PRAI	JP 1991-208205		19910820		

AB The title medium or receptor providing images with good storability by chelate dyes from thermally diffusible chelatable dyes and metal ion-containing compds. has a layer containing R1R2NC(X):NR3 (R1-3 = H, substituent; X = CR4R5R6, NR4R5; R4-6 as defined for R1; some of R's bond together to a ring), e.g., (Me2N)2C:NH as chelation promoter.



⑪ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 100 04 654 A 1

⑥ Int. Cl.⁷:
C 07 B 41/02
C 07 C 35/37
C 07 C 35/22
C 07 C 29/145

⑳ Aktenzeichen: 100 04 654.1
㉑ Anmeldetag: 3. 2. 2000
㉒ Offenlegungstag: 9. 8. 2001

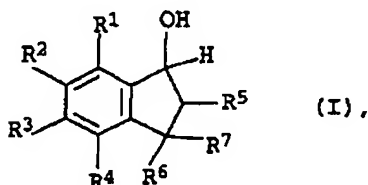
DE 100 04 654 A 1

⑪ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

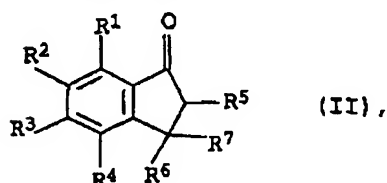
⑫ Erfinder:
Trübenbach, Peter, Dr., 67065 Ludwigshafen, DE;
Hesse, Michael, Dr., 67549 Worms, DE; Troll,
Carsten, Dr., 89075 Ulm, DE; Rieger, Bernhard, Prof.
Dr., 89075 Ulm, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑭ Verfahren zur Herstellung von substituierten Indanolen
⑮ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
substituierten Indanolen der Formel (I),



worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden
sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder
(C₁-C₂₀)-Alkyl, (C₆-C₁₄)-Aryl, (C₁-C₁₀)-Alkoxy, (C₂-C₁₀)-Al-
kenyl, (C₇-C₂₀)-Arylalkyl, (C₇-C₂₀)-Alkylaryl, (C₅-C₁₀)-Ary-
loxy, (C₁-C₁₀)-Fluoralkyl, (C₆-C₁₀)-Halogenaryl oder
-SiR⁸, wobei R⁸ für (C₁-C₁₀)-Alkyl steht, bedeuten oder
zwei oder mehrere Reste R¹ bis R⁷ können mit den sie ver-
bindenden Atomen einen oder mehrere substituierte
oder unsubstituierte Ringe bilden, in dem substituierte In-
danone der Formel (II)



worin R¹ bis R⁷ die gleichen Bedeutungen wie in Formel
(I) haben, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus
Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Ele-
mente oder deren Oxiden auf einem anorganischen Trä-
ger besteht, bei Drücken von 10 bis 100 bar und Tempera-
turen von 30 bis 200° C in einem organischen Lösungsmit-
tel, welches bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-
menge an Lösungsmittel, Wasser enthalten kann, in Ge-
genwart einer Base mit Wasserstoff umgesetzt, wobei die
Base in einer Menge von 0,1 bis 1,3 mol, bezogen auf 1
mol Indanon der Formel (II), eingesetzt wird.

DE 100 04 654 A 1

Beschreibung

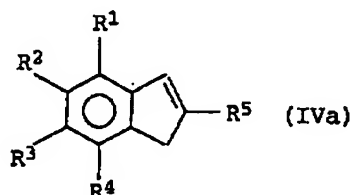
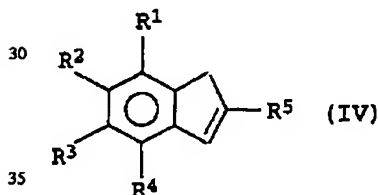
Die vorliegende Erfindung betrifft ein technisch einfaches Verfahren zur Herstellung von substituierten Indanolen in Gegenwart von Metall- oder Metalloxyd-katalysatoren.

- Indanole und daraus hergestellte Indene sind wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Metallocen-Komplexen, wobei Indene als Ligandensystem zum Aufbau von Metallocen-Komplexen verwendet werden (EP-A 336 128). Insbesondere verbrückte, chirale Bis-indenyl-Zirkonocene besitzen als hochaktive Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation große Bedeutung (vgl. EP-A 129 368; EP-A 321 852). Durch Variation des Ligandensystems, z. B. durch Substitution, können die Katalysatoreigenschaften gezielt beeinflusst werden. Hierdurch ist es möglich, die Polymerausbeute, die Molmasse, die Taktizität oder den Schmelzpunkt der Polymere auf gewünschte Weise zu verändern (New. J. Chem. 1990, 14, 499; Organomet. 1990, 9, 3098; Angew. Chem. 1990, 102, 339; EP-A 316 155; EP-A 351 392).

- In der Literatur sind Verfahren zur Herstellung von substituierten Indenen aus den entsprechenden Indanonen beschrieben. Bei einem dieser Verfahren wird zunächst ein Indanon mit einem Reduktionsmittel wie NaBH_4 (J. Med. Chem. 1990, 33, 758), LiAlH_4 (Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 11, 3092) oder KBH_4 (J. Med. Chem. 1991, 34, 919) zum entsprechenden Alkohol reduziert. Diese Reduktion gelingt auch, wenn sie nach Meerwein-Ponndorf-Verley mit $\text{Al}(\text{i-Pr})_3$ (Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1351) durchgeführt wird. In manchen Fällen gelingt auch eine Hydrierung mit Wasserstoff an einem Raney-Nickel-Katalysator. Allerdings läßt sich zum Beispiel 2-Methylinden gar nicht umsetzen (Houben Weyl 4/1c S. 205). Der Alkohol wird dann in einem zweiten Schritt durch Eliminierung von Wasser in das Inden überführt. Hierzu benötigt man saure Katalysatoren wie Essigsäure (J. Org. Chem. 1992, 57, 2), p-Toluolsulfonsäure (Organomet. 1990, 9, 3098), HCl (Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1351), H_2SO_4 (Synlett 1991, 9, 642) oder KHSO_4 (Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 11, 3092). Alternativ zu sauren Katalysatoren können auch wasserentziehende Mittel wie P_2O_5 eingesetzt werden (J. Med. Chem. 1991, 34, 919).

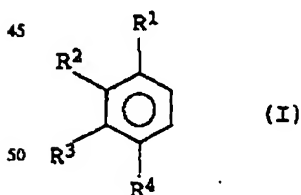
- In einem anderen Verfahren wird das Indanon in einer Wolff-Kizner-Reduktion mit Hydrazin in Gegenwart von Natriumalkoholat zum entsprechenden Indan umgesetzt. Dieses wird dann in einem zweiten Schritt mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzo-quinon (DDQ) zum Inden dehydriert (J. Org. Chem. 1990, 55, 756).

In der EP-A 545 304 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (IV) oder deren Isomer der Formel (IVa)

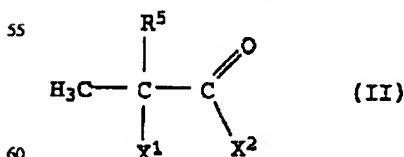


worin

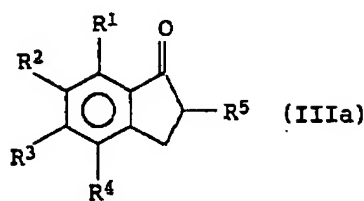
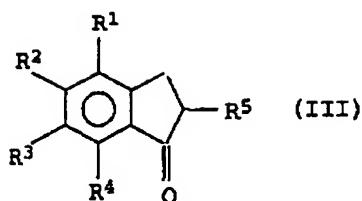
- $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und R^5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ -Alkyl, $(\text{C}_6\text{-C}_{14})$ -Aryl, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -Alkoxy, $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ -Alkenyl, $(\text{C}_7\text{-C}_{20})$ -Arylalkyl, $(\text{C}_7\text{-C}_{20})$ -Alkylaryl, $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ -Aryloxy, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -Fluoralkyl, $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ -Halogenaryl, $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ -Alkinyl einen Rest $-\text{SiR}^6_3$, wobei R^6 für $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -Alkyl steht, ein Halogenatom oder einen heteroaromatischen Rest mit 5 oder 6 Ringgliedern, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, bedeuten, oder benachbarte Reste $\text{R}^1\text{-R}^4$ bilden mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe, beschrieben, in dem eine Verbindung der Formel I



mit einer Verbindung der Formel II



oder deren Anhydrid in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zu einer Verbindung der Formel III bzw. der Formel IIIa umsetzt,



wobei R^1 – R^5 die genannten Bedeutungen besitzen und X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und für eine nucleophile Abgangsgruppe stehen, und diese nach bekannten Methoden durch Reduktion und Dehydratisierung in die Verbindung der Formel IV oder IVa überführt.

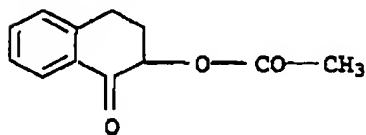
Als Reduktionsmittel werden NaBH_4 oder LiAlH_4 erwähnt. In der EP-A 794 165 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem Indanone mit Wasserstoff an einem Oxidkatalysator in einem Reaktionsschritt zu Indenen überführt werden können. Der Oxidkatalysator enthält insbesondere Metalloxide der Formel (I),



worin M^1 für mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Zirkon, Titan und Silizium und M^2 für mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Cadmium, Kupfer, Silber, Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Chrom, Molybdän, Tantal, Scandium, Wolfram, Vanadium, Niob, Hafnium, Yttrium, Bor, Indium, Zinn, Blei, Wismut, Selen, Gallium, Germanium, Antimon, Arsen, Tellur oder ein Element der Lanthanide steht,

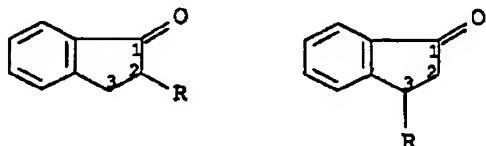
$a = 1$ ist, b einen Wert im Bereich von 0 bis 20, bevorzugt 0,01 bis 20, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10, und c einen Wert im Bereich von 0 bis 3, bevorzugt von 0,01 bis 2 hat, und x einen Wert hat, der sich entsprechend der Stöchiometrie und den Oxidationszuständen der Metalle Zn, M^1 und M^2 ergibt.

In Bull. Chem. Soc. Jpn. (1967), Vol. 40, S. 1887 sind Beispiele für die Hydrierung der Ketogruppe der Verbindung 2-Acetoxy-tetralon-1



mit unter anderem NaBH_4 und LiAlH_4 angegeben. Aus diesen Beispielen geht die sehr mühevollen Aufarbeitung hervor. Es handelt sich um Beispiele im Labormaßstab, aus dem eine Übertragung in den industriellen technischen Maßstab ökonomisch nicht möglich ist. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Reagenzien NaBH_4 und LiAlH_4 (wenn auch geringer bei NaBH_4), erfordert zwingend wasserfreies Arbeiten.

Verfahren zur Hydrierung von 2- oder 3-substituierten Indan-1-onen, wobei die



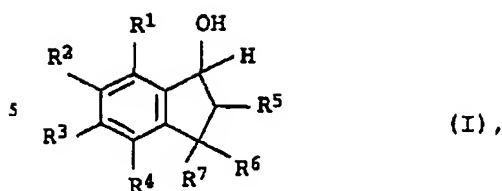
Substituenten am 5-Ring Methyl oder Phenyl sein können, beschreibt Hanaya in Nippon Kagaku Kaishi (1978) (2), 238–45. Diese Verfahren beinhalten Hydrierungen mittels LiAlH_4 , NaBH_4 , Raney-Ni, PdO, PtO_2 und Pt-Schwarz. Das Ziel war hierbei, die cis/trans-Verteilung der OH-Gruppe zu untersuchen.

Während die Reduktionsmittel NaBH_4 und LiAlH_4 in 100%iger Umwandlung die entsprechenden Alkohole lieferten, war die heterogen katalysierte Hydrierung der angegebenen Verbindungen mittels Raney-Nickel, Pd und Pt bzw. deren Oxiden meist unvollständig. Ferner wurde mit Pd, PdO, Pt und PtO_2 in beträchtlichen Anteilen Indan, also das unter Verlust des Keto-Sauerstoffs hydrierte Produkt, gefunden. Die vollständige Reduktion zum Kohlenwasserstoff Indan ist für die vorliegenden Zwecke unerwünscht.

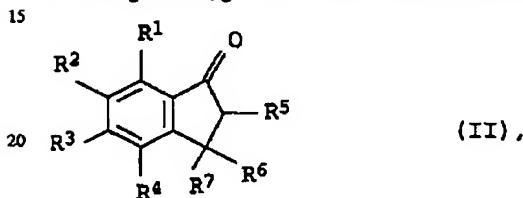
Die Verfahren des Standes der Technik, welche die teuren Reagenzien NaBH_4 oder LiAlH_4 verwenden, haben die Nachteile, daß diese Reagenzien im Überschuß verwendet werden, was zu einem erheblichen Abfallaufkommen führt, sind insbesondere großtechnisch schwierig zu handhaben, schwer kontrollierbar und erfordern wasserfreie Reaktionsbedingungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren für die Herstellung von substituierten Indanolen ausgehend von Indanonen bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Indanolen der Formel (I)



10 worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder (C_1-C_{20}) -Alkyl, (C_6-C_{14}) -Aryl, (C_1-C_{10}) -Alkoxy, (C_2-C_{10}) -Alkenyl, (C_7-C_{20}) -Arylalkyl, (C_7-C_{20}) -Alkylaryl, (C_6-C_{10}) -Aryloxy, (C_1-C_{10}) -Fluoralkyl, (C_6-C_{10}) -Halogenaryl oder $-SiR^8_3$, wobei R^8 für (C_1-C_{10}) -Alkyl steht, bedeuten, oder zwei oder mehr Reste R^1 bis R^7 können mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Ringe bilden, gefunden, in dem substituierte Indanone der Formel (II)



25 worin R^1 bis R^7 die gleichen Bedeutungen wie in Formel (I) haben, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente oder deren Oxiden auf einem anorganischen Träger besteht, bei Drücken von 10 bis 100 bar und Temperaturen von 30 bis 200 W in einem organischen Lösungsmittel, welches bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Lösungsmittel, Wasser enthalten kann, in Gegenwart einer Base mit Wasserstoff umgesetzt werden, wobei die Base in einer Menge von 0,1 bis 1,3 mol bezogen auf 1 mol Indanon der Formel (I) eingesetzt wird.

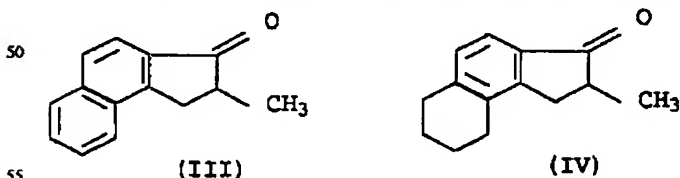
30 Alkyl steht für geradkettiges, cyclisches oder verzweigtes Alkyl. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor oder Chlor. Beispiele für heteroaromatische Reste sind Thienyl, Furyl oder Pyridyl. Die von benachbarten Resten R^1 bis R^7 gebildeten Ringe können durch Substituenten in der Bedeutung von R^1 bis R^7 , einschließlich der dafür genannten Vorzugsbereiche, substituiert sein. In der Formel (III) gilt bevorzugt, daß R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C_6-C_{10}) -Aryl oder (C_1-C_{10}) -Alkyl bedeuten, oder die Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 oder R^3 und R^4 mit den sie verbindenden Atomen einen substituierten oder unsubstituierten sechsgliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus bilden, R^5 für Methyl steht, und R^6 und R^7 Wasserstoff bedeuten.

35 Der von benachbarten Substituenten R^1 - R^4 gebildete gesättigte oder ungesättigte Fünf- oder Sechsring (Carbocyclus) kann zusätzlich Substituenten, bevorzugt (C_1-C_{10}) -Alkyl, tragen.

40 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Indanone der Formel (I) eingesetzt, bei denen R^5 einen (C_1-C_{10}) -Alkylrest und R^6 und R^7 jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten. Ganz besonders bevorzugt ist R^5 ein Methyl- oder Ethylgruppe.

45 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Indanone der Formel (I) eingesetzt, bei denen mindestens zwei der Reste R^1 bis R^4 von Wasserstoff verschieden sind. Hierbei ist wiederum bevorzugt, daß die Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 und/oder die Reste R^3 und R^4 mit den verbindenden Atomen einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Carbocyclen bilden. Derartige Carbocyclen sind vorzugsweise gesättigte oder ungesättigte Sechsringe, die gegebenenfalls substituiert sein können.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Indanone der Formel (III) und (IV) eingesetzt.



Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Indanone der Formel (II) sind an sich bekannt und beispielsweise in EP-A 549 900, EP-A 567 953 und EP-A 829 465 beschrieben.

60 Als Base werden erfindungsgemäß insbesondere Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkoholate oder Amine eingesetzt. Vorzugsweise werden Alkalihydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid eingesetzt. Die Base wird in einer Menge von 0,1 bis 1,3 mol, bezogen auf 1 mol Indanon der Formel (I), eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Base in einer Menge von 0,8 bis 1,2, insbesondere 0,9 bis 1,1 mol, bezogen auf 1 mol Indanon der Formel (I), eingesetzt.

65 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Base in einer Menge von 0,1 bis 0,5 mol, bezogen auf 1 mol Indanon der Formel (I), eingesetzt. Diese Ausführungsform ermöglicht insbesondere die Hydrierung von eventuell an den Sechsring des Indanons anellierten ungesättigten Carbocyclen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Katalysatoren Metalle oder deren Oxide der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente auf einem Träger eingesetzt. Bevorzugte Katalysatoren sind Platin, Palladium sowie deren Oxide.

Ganz besonders bevorzugte Katalysatoren sind Platin oder Palladium auf Kohle. Geeignet sind hierbei insbesondere der Katalysator H 052 der BASF Aktiengesellschaft (Platin auf Kohle) und der Katalysator H 050 (Palladium auf Kohle) der BASF Aktiengesellschaft.

Im erfindungsgemäßen Verfahren befinden sich die Katalysatoren auf einem Träger. Der Träger ist bevorzugt anorganisch. Geeignete Träger bestehen beispielsweise aus Kohle, SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Alumosilikaten, SiN , ZrO_2 oder TiO_2 .

Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator kann durch Imprägnierung auf Träger und Formkörper oder durch Co-fällung sowie anschließende Trocknung und Kalzination hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Kalzination geeigneter Metallverbindungen, z. B. von Nitraten, Acetaten, Carbonaten oder anderen Salzen und Komplexen der Elemente der Gruppe VIII des Periodensystems.

Zur Imprägnierung auf Träger kann eine Lösung von Verbindungen der Elemente der Gruppe VIII des Periodensystems aufgebracht werden. Zur Imprägnierung geeignete Verbindungen der Elemente sind z. B. deren Halogenide, Nitratre, Sulfate, Oxalate, Carboxylate und Alkoxide. Die imprägnierten Träger werden anschließend bei 100°C bis 150°C , bevorzugt bei 130°C , getrocknet und bei 400 – 1000°C , bevorzugt bei 500 bis 800°C kalziniert. Die so hergestellten Katalysatoren können nach üblichen Verfahren vor oder nach dem Kalzinieren zu Pellets, Tabletten oder Extrudaten weiterverarbeitet werden.

Zur Co-fällung können geeignete Verbindungen der Elemente der Gruppe VIII des Periodensystems bei geeigneten pH-Werten gefällt werden. Nach der Fällung werden entstandene Hydroxide abfiltriert und mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 100 bis 150°C , bevorzugt bei 130°C , gegebenenfalls unter Anlegung von Vakuum, die Kalzination bei 400 bis 1000°C , bevorzugt bei 500 bis 900°C . Der so hergestellte Katalysator liegt als Granulat vor und kann nach Zerkleinerung auf die gewünschte Teilchengröße direkt in der Reaktion eingesetzt werden.

Vor dem Einsetzen in dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Katalysator bei Temperaturen von 100 bis 800°C mit einem geeignetem Reduktionsmittel präformiert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Fahrweise in einem geeigneten Reaktor durchgeführt werden. Es hat sich als günstig erwiesen, bei einer Temperatur von 30 bis 200°C , und einem Druck von 10 bis 100 bar, zu arbeiten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit molekularem Wasserstoff durchgeführt werden, der auch in situ hergestellt werden kann. Es ist auch möglich, den Wasserstoff mit einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon zu verdünnen. Das erfindungsgemäß eingesetzte Indanon kann als Feststoff, als Schmelze, als Flüssigkeit oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel, welches bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischem Lösungsmittel und Wasser, Wasser enthalten kann, eingesetzt werden.

Geeignete organische Lösungsmittel sind Benzol, Xylol, Toluol, Cyclohexan, Alkohole und Ether oder deren Mischungen. Bevorzugt werden Alkohole und Ether oder deren Mischungen eingesetzt, welche bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Alkoholen, Ether und Wasser, Wasser enthalten können. Es können aromatische oder (cyclo)aliphatische, vorzugsweise (cyclo)aliphatische Ether eingesetzt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können Indanone mit an den Sechsering annellierten ungesättigten Ringen zu den entsprechenden Indanolen, in denen der annellierte Ring hydriert ist, umgesetzt werden. Hierzu wird bei Drücken bis 40 bar zunächst die Ketogruppe und dann bei Drücken über 50 bar der annellierte ungesättigte Ring hydriert, wobei die Base in einer Menge von $0,1$ bis $0,5$ mol, bezogen auf 1 mol Indanon, eingesetzt wird.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele illustriert. Die in den Beispielen angegebenen Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiel 1

Hydrierung von 2-Methylbenzindan-1-on (vgl. Formel III) zu 2-Methylbenzindan-1-ol

196 Teile 2-Methylbenzindan-1-on und 56 Teile Kaliumhydroxid entsprechend 1 Mol KOH pro Mol Ketogruppe wurden in 1000 Teilen eines Ethanol-Wassergemischs (70% Ethanol, 30% Wasser) gelöst und in einen Hochdruckautoklaven übergeführt. Dann wurden 5 Teile des BASF-Katalysators H 052 (5% Pt auf A-Kohle, spezifische Oberfläche: $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) hinzugegeben. Der Autoklav wurde mit einer Wasserstoffzuleitung mit einem Druck von 40 bar H_2 verbunden. Dann wurde 7 Stunden bei 100°C hydriert. Anschließend wurde entspannt, der Katalysator abfiltriert und das 2-Methylbenzindan-1-ol nach Abdampfen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation in einem Dünnschichtverdampfer isoliert. Es wurden 198 Teile 2-Methylbenzindan-1-ol erhalten.

Beispiel 2

Hydrierung von 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-on (vgl. Formel IV) zu 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-ol

Die Hydrierung und Isolierung des Umsetzungsproduktes wurde analog Beispiel 1 ausgeführt, wobei in vollständiger Umsetzung ohne Nebenprodukte 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-ol erhalten wurde.

Beispiel 3

Hydrierung von 2-Methylbenzindan-1-on zu 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-ol

Analog Beispiel 1, jedoch bei einem H_2 -Druck von 60 bar und unter Zusatz von nur 17 Teilen Kaliumhydroxid ent-

Ganz besonders bevorzugte Katalysatoren sind Platin oder Palladium auf Kohle. Geeignet sind hierbei insbesondere der Katalysator H 052 der BASF Aktiengesellschaft (Platin auf Kohle) und der Katalysator H 050 (Palladium auf Kohle) der BASF Aktiengesellschaft.

Im erfindungsgemäßen Verfahren befinden sich die Katalysatoren auf einem Träger. Der Träger ist bevorzugt anorganisch. Geeignete Träger bestehen beispielsweise aus Kohle, SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Alumosilikaten, SiN , ZrO_2 oder TiO_2 .

Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator kann durch Imprägnierung auf Träger und Formkörper oder durch Co-fällung sowie anschließende Trocknung und Kalzination hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Kalzination geeigneter Metallverbindungen, z. B. von Nitraten, Acetaten, Carbonaten oder anderen Salzen und Komplexen der Elemente der Gruppe VIII des Periodensystems.

Zur Imprägnierung auf Träger kann eine Lösung von Verbindungen der Elemente der Gruppe VIII des Periodensystems aufgebracht werden. Zur Imprägnierung geeignete Verbindungen der Elemente sind z. B. deren Halogenide, Nitrata, Sulfate, Oxalate, Carboxylate und Alkoxide. Die imprägnierten Träger werden anschließend bei 100°C bis 150°C , bevorzugt bei 130°C , getrocknet und bei 400 – 1000°C , bevorzugt bei 500 bis 800°C kalziniert. Die so hergestellten Katalysatoren können nach üblichen Verfahren vor oder nach dem Kalzinieren zu Pellets, Tabletten oder Extrudaten weiterverarbeitet werden.

Zur Co-fällung können geeignete Verbindungen der Elemente der Gruppe VIII des Periodensystems bei geeigneten pH-Werten gefällt werden. Nach der Fällung werden entstandene Hydroxide abfiltriert und mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 100 bis 150°C , bevorzugt bei 130°C , gegebenenfalls unter Anlegung von Vakuum, die Kalzination bei 400 bis 1000°C , bevorzugt bei 500 bis 900°C . Der so hergestellte Katalysator liegt als Granulat vor und kann nach Zerkleinerung auf die gewünschte Teilchengröße direkt in der Reaktion eingesetzt werden.

Vor dem Einsetzen in dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Katalysator bei Temperaturen von 100 bis 800°C mit einem geeignetem Reduktionsmittel präformiert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Fahrweise in einem geeigneten Reaktor durchgeführt werden. Es hat sich als günstig erwiesen, bei einer Temperatur von 30 bis 200°C , und einem Druck von 10 bis 100 bar, zu arbeiten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit molekularem Wasserstoff durchgeführt werden, der auch in situ hergestellt werden kann. Es ist auch möglich, den Wasserstoff mit einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon zu verdünnen. Das erfindungsgemäß eingesetzte Indanon kann als Feststoff, als Schmelze, als Flüssigkeit oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel, welches bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischem Lösungsmittel und Wasser, Wasser enthalten kann, eingesetzt werden.

Geeignete organische Lösungsmittel sind Benzol, Xylol, Toluol, Cyclohexan, Alkohole und Ether oder deren Mischungen. Bevorzugt werden Alkohole und Ether oder deren Mischungen eingesetzt, welche bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Alkoholen, Ether und Wasser, Wasser enthalten können. Es können aromatische oder (cyclo)aliphatische Ether eingesetzt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können Indanone mit an den Sechsering annellierten ungesättigten Ringen zu den entsprechenden Indanolen, in denen der annellierte Ring hydriert ist, umgesetzt werden. Hierzu wird bei Drücken bis 40 bar zunächst die Ketogruppe und dann bei Drücken über 50 bar der annellierte ungesättigte Ring hydriert, wobei die Base in einer Menge von $0,1$ bis $0,5$ mol, bezogen auf 1 mol Indanon, eingesetzt wird.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele illustriert. Die in den Beispielen angegebenen Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiel 1

Hydrierung von 2-Methylbenzindan-1-on (vgl. Formel III) zu 2-Methylbenzindan-1-ol

196 Teile 2-Methylbenzindan-1-on und 56 Teile Kaliumhydroxid entsprechend 1 Mol KOH pro Mol Ketogruppe wurden in 1000 Teilen eines Ethanol-Wassergemischs (70% Ethanol, 30% Wasser) gelöst und in einen Hochdruckautoklaven übergeführt. Dann wurden 5 Teile des BASF-Katalysators H 052 (5% Pt auf A-Kohle, spezifische Oberfläche: $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) hinzugegeben. Der Autoklav wurde mit einer Wasserstoffzuleitung mit einem Druck von 40 bar H_2 verbunden. Dann wurde 7 Stunden bei 100°C hydriert. Anschließend wurde entspannt, der Katalysator abfiltriert und das 2-Methylbenzindan-1-ol nach Abdampfen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation in einem Dünnschichtverdampfer isoliert. Es wurden 198 Teile 2-Methylbenzindan-1-ol erhalten.

Beispiel 2

Hydrierung von 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-on (vgl. Formel IV) zu 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-ol

Die Hydrierung und Isolierung des Umsetzungsproduktes wurde analog Beispiel 1 ausgeführt, wobei in vollständiger Umsetzung ohne Nebenprodukte 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-ol erhalten wurde.

Beispiel 3

Hydrierung von 2-Methylbenzindan-1-on zu 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-ol

Analog Beispiel 1, jedoch bei einem H_2 -Druck von 60 bar und unter Zusatz von nur 17 Teilen Kaliumhydroxid ent-

DE 100 04 654 A 1

sprechend 0,3 Mol KOH pro Mol Ketogruppe, wurde 2-Methylbenzindan-1-on hydriert. Nach 10 Stunden war in vollständiger Umsetzung die entsprechende Menge 2-Methyltetrahydrobenzindan-1-ol entstanden.

Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

Verwendung von nur 1/10 der KOH-Menge verglichen mit Beispiel 1 und 2

- Bei Zusatz von nur 10% der stöchiometrischen KOH-Menge bezüglich der Ketogruppe wurden selbst nach 24 Stunden Reaktionsdauer nur 30 bis 40% des jeweils gewünschten Produktes erhalten.

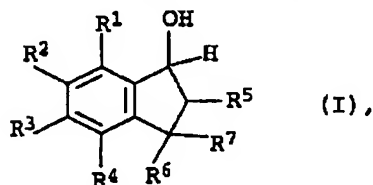
Vergleichsbeispiel 2

PtO₂ als Katalysator und FeSO₄ als Hilfsreagenz; kein KOH

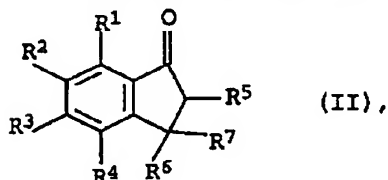
Man erhielt bei 60 bar H₂-Druck und 35° nach 24 Stunden eine bis zu 70% 2-Methyltetrahydrobenzindan ergebende Reaktion, d. h. die Keto-Gruppe bzw. die intermediär entstandene alkoholische Gruppe sind bei der Hydrierung entfernt worden. Es verblieb somit der unerwünschte Indan-Kohlenwasserstoff ohne alkoholische Gruppe.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Indanolen der Formel (I),



worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder (C₁-C₂₀)-Alkyl, (C₆-C₁₄)-Aryl, (C₁-C₁₀)-Alkoxy, (C₂-C₁₀)-Alkenyl, (C₇-C₂₀)-Aryl alkyl, (C₇-C₂₀)-Alkylaryl, (C₅-C₁₀)-Aryloxy, (C₁-C₁₀)-Fluoralkyl, (C₆-C₁₀)-Halogenaryl oder -SiR⁸₃, wobei R⁸ für (C₁-C₁₀)-Alkyl steht, bedeuten oder zwei oder mehr Reste R¹ bis R⁷ können mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Ringe bilden, dadurch gekennzeichnet, daß substituierte Indanone der Formel (II)



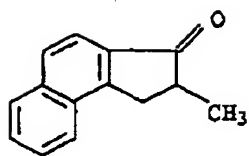
worin R¹ bis R⁷ die gleichen Bedeutungen wie in Formel (I) haben, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente oder deren Oxiden auf einem anorganischen Träger besteht, bei Drücken von 10 bis 100 bar und Temperaturen von 30 bis 200°C in einem organischen Lösungsmittel, welches bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Lösungsmittel, Wasser enthalten kann, in Gegenwart einer Base mit Wasserstoff umsetzt, wobei die Base in einer Menge von 0,1 bis 1,3 mol, bezogen auf 1 mol Indanon der Formel (II), eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R⁵ einen C₁-C₁₀-Alkylrest, R⁶ und R⁷ jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet,

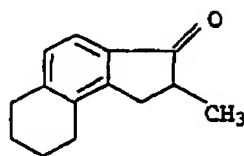
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei der Reste R¹ bis R⁴ von Wasserstoff verschieden sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R¹ und R², R² und R³ und/oder die Reste R³ und R⁴ mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Ringe bilden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Indanon der Formel (III) oder (IV)



(III) ,



(IV) ,

eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Ringen um Benzol- oder Cyclohexanringe handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Base in einer Menge von 0,1 bis 0,5 mol, bezogen auf 1 mol Indanon, einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel Alkohole oder (cyclo)aliphatische Ether verwendet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkoholate oder Aminbasen einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Platin auf Kohle oder Palladium auf Kohle verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drucken bis 40 bar zuerst die Ketogruppe und dann bei Drucken über 50 bar den anellierten ungesättigten Ring hydriert.

- Leerseite -